

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-259673

(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl.

C08G 61/12

C08J 3/05

(21)Application number : 07-066353

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 24.03.1995

(72)Inventor : TOMOSAWA HIDEKI

OKUBO TAKASHI

YAMASHITA FUSAE

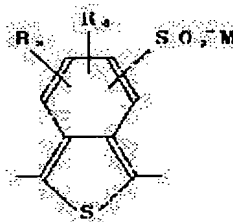
IKENOUE YOSHIKI

## (54) AQUEOUS SOLUTION OF ELECTRICALLY-CONDUCTIVE POLYMER AND ITS MANUFACTURE AND STORAGE

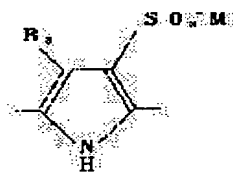
## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a substantially oxygen free aqueous solution comprising a specific water soluble electrically-conductive polymer excellent in storage stability and processing, forming stable film without lowering of conductivity, useful for electrode, sensor and anti-static agent.

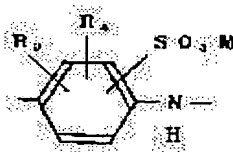
CONSTITUTION: This substantially oxygen free aqueous solution contains a water soluble electrically-conductive polymer having  $\pi$ -conjugated double bond in main chain. The polymer contains a recurring unit of formula (I) {R3, R4 are each H, a 1-20C (branched) (un)saturated alkyl, an alkoxyl or an alkyl ester; M is H<sup>+</sup>, a group of formula NR5R6R7R8+ [R5-R8 are each H, a 1-30C (branched) (substituted)alkyl, a (substituted)aryl, OH, etc.], a group of formula: PR5R6R7R8+, a group of formula: AsR5R6R7R8+, an alkaline metal ion}, a recurring unit of formula (II) or a recurring unit of formula (III).



I



II



III

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3658789

[Date of registration] 25.03.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259673

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/12	N L J		C 0 8 G 61/12	N L J
C 0 8 J 3/05	C E Z		C 0 8 J 3/05	C E Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平7-66353

(22) 出願日 平成7年(1995)3月24日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 友澤 秀喜

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 大久保 隆

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山下 房江

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

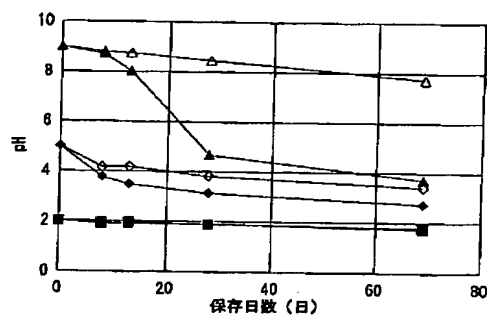
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性高分子化合物水溶液およびその製造方法、保存方法

(57) 【要約】

【目的】 常温で放置しても安定な、イソチアナフテン骨格、ピロール骨格もしくはアニリン骨格を有する自己ドープ型ポリマーの水溶液及び該水溶液の保存方法の提供。

【構成】 イソチアナフテン骨格、ピロール骨格もしくはアニリン骨格を有する自己ドープ型ポリマーを含み、実質的に酸素を含有しない水溶液及びその製造方法。酸素遮断状態における該水溶液の保存方法。



比較例1 ■ ③で得られた水溶液 (pH=2.0)  
◆ ⑤で得られた水溶液 (pH=5.0)  
★ ④で得られた水溶液 (pH=9.0)  
実施例1 □ ③で得られた水溶液 (pH=2.0)  
○ ⑤で得られた水溶液 (pH=5.0)  
△ ④で得られた水溶液 (pH=9.0)

水溶液のpH

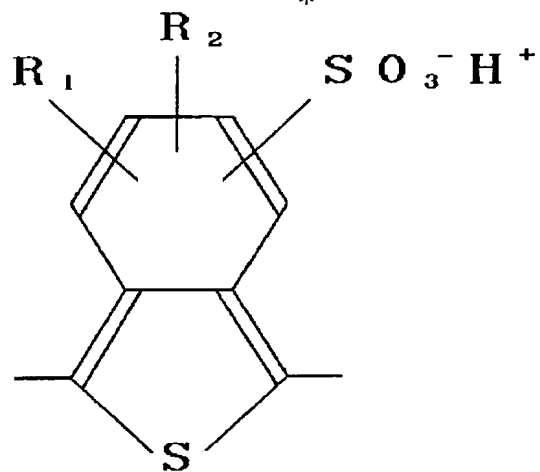
(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)

\* 【化 1】

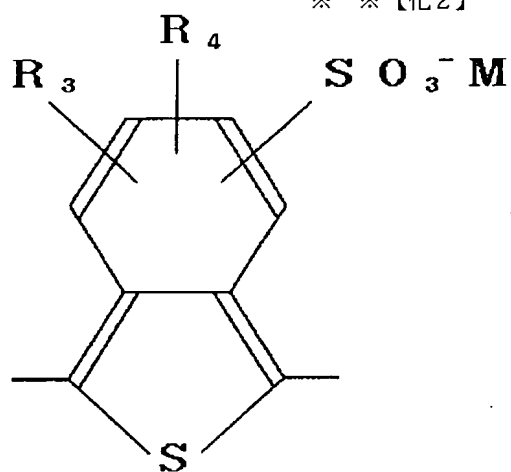
\*



(I)

一般式 (II)

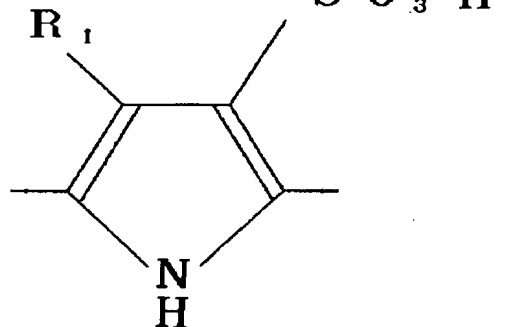
※ ※ 【化 2】



(II)

一般式 (III)

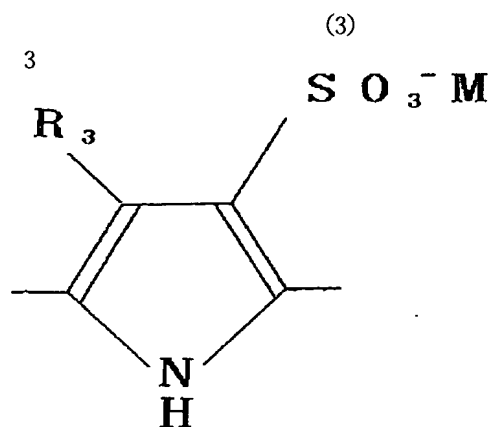
★ ★ 【化 3】



(III)

一般式 (IV)

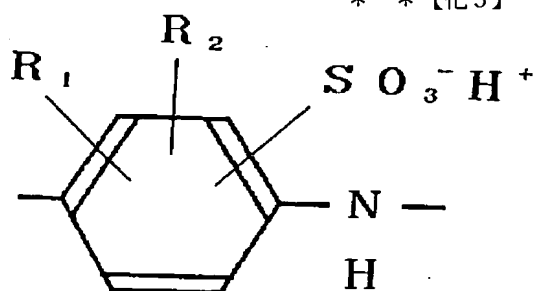
【化 4】



(1v)

一般式 (V)

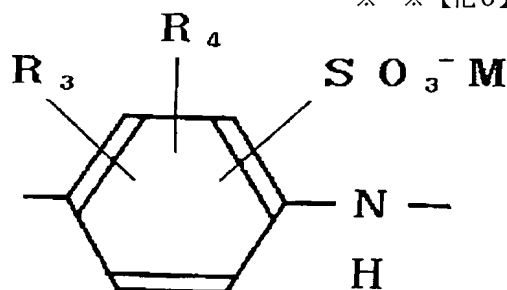
\* \* 【化5】



(v)

および一般式 (VI)

※ ※ 【化6】



(VI)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  はそれぞれ独立に H、炭素数 1 乃至 20 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル、アルコキシまたはアルキルエステル基、ハロゲン、 $SO_3^-M$  (但し  $R_1$  または  $R_2$  の場合には  $M$  は  $H^+$  を表わす。)、ニトロ基、シアノ基、1 級、2 級または 3 級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。 $M$  は  $NR_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$  で表わされる第 4 級アンモニウムのカチオン、 $PR_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$ 、 $As$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$  で表わされる Vb 族元素の第 4 級カチオン、あるいは  $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$  等のアルカリ金属イオンを表わし、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  はそれぞれ独立に H、または炭素数 1 乃至 30 の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基を表わし、アルコキシ基、ヒドロキ

シル基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、アゾ基、アゾベンゼン基、p-ジフェニレンオキシ基のごとき炭素、水素以外の元素を含む基を含むアルキルまたはアリール基であってもよい。 $R_1$  と  $R_2$ 、または  $R_3$  と  $R_4$ 、あるいは  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  及び  $R_8$  から選ばれる複数の置換基は、互いに任意の位置で結合して、該置換基により置換されている原子を含む飽和または不飽和の環状構造を形成する二価基を少なくとも 1 つ以上形成してもよい。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  がアルキル基の場合、または  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  がアルコキシ基もしくはアルキルエステル基の場合は、その鎖中には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノなどの結合を任意に含んでもよい。) で示される化学構造の少なくとも一つを繰返し単位として含み且つ

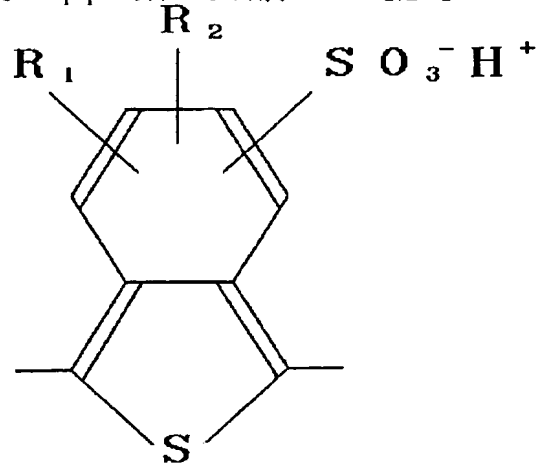
主鎖が  $\pi$  共役系二重結合を有する水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液。

\* 項 1 記載の水溶液。

【請求項 3】 一般式 (I)

【請求項 2】 溶存酸素濃度が 1 ppm 以下である請求 \*

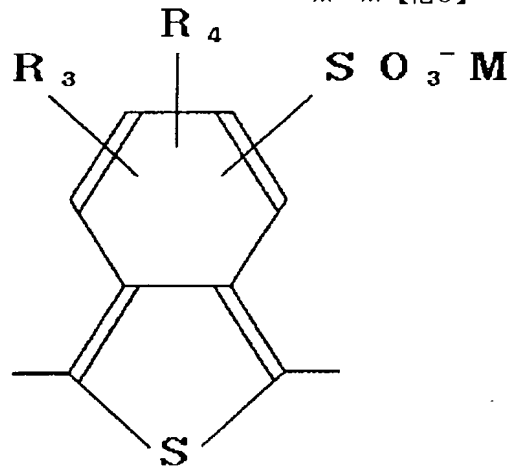
【化 7】



( I )

一般式 (I I)

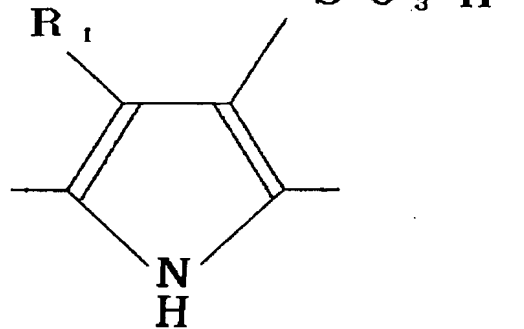
※ ※ 【化 8】



( I I )

一般式 (I I I)

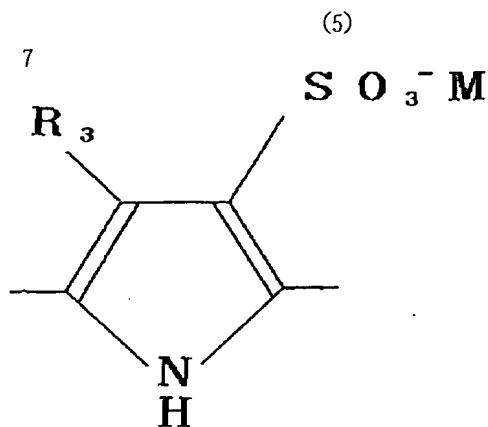
★ ★ 【化 9】



( I I I )

一般式 (I V)

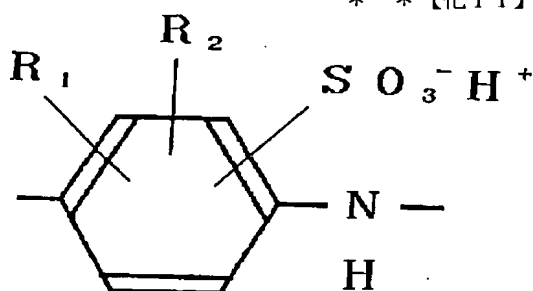
【化 10】



(1v)

一般式 (V)

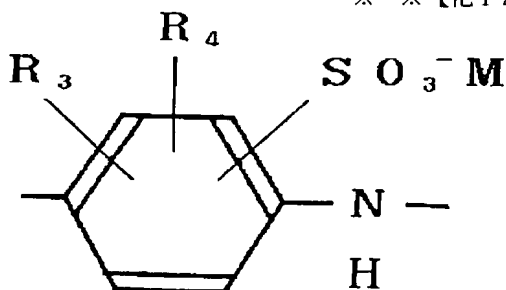
\* \* 【化11】



(v)

および一般式 (VI)

※ ※ 【化12】



(v1)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  および  $M$  は請求項 1 と同じである。) で示される化学構造の少なくとも一つを繰返し単位として含み且つ主鎖が  $\pi$  共役系二重結合を有する水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液に、脱酸素処理を加えることを特徴とする実質的に酸素を含有しない導電性高分子化合物水溶液の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 もしくは 2 記載の水溶液を、酸素遮断状態で保存することを特徴とする導電性高分子化合物水溶液の保存方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、常温で長期保存しても極めて安定な導電性高分子化合物水溶液およびその製造方法、保存方法に関する。更に詳しくは、本発明は、電気、電子工業の分野において、加工的要求度が高い電

極、センサー、エレクトロニクス表示素子、非線形光学素子、光電変換素子、帯電防止剤ほか、各種導電材料あるいは光学材料として用いるのに適した安定な導電性高分子化合物水溶液およびその製造方法、保存方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】  $\pi$  電子共役系の発達した重合体は、導電性のみならず金属/半導体転移における状態変化などの特異な物性のために工業的に注目され、多くの研究がなされてきた。特にポリアセチレンやポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン等の多くの導電性高分子は、剛直な主鎖骨格のため不溶不融である (Skotheim 著、"Handbook of Conducting Polymers" 誌、Mercer Dekker 社発行、1986年) が、その側鎖にアルキル基等の置換基を導入した重合体は可溶性となり、その易加工性

のため工業的に注目されてきている。

【0003】具体的な例としては、ポリチオフェンの側鎖に長鎖アルキル基を導入して有機溶媒に可溶とした重合体 (K. Jen ら、Journal of Chemical Society, Chemical Communication 誌、1346頁、1986年) や、アルキルスルホン酸基を導入して水溶性の重合体 (A. O. Patil ら、Journal of American Chemical Society誌、109巻、1858頁、1987年) などが知られている。

【0004】後者の例は水溶性の自己ドーブ型ポリマーとして知られ、一般にはプレnstetted酸基が $\pi$ 電子共役系ポリマーの主鎖に直接、またはスペーサーを介して間接的に共有結合されており、外来ドーパントの寄与なしに導電状態を示す点でも注目されてきた。このような例の報告としては他にも、E. E. Havinga らのポリチオフェン誘導体 (Polymer Bulletin誌、18巻、277頁、1987年)、Aldissi のポリチオフェン誘導体やポリピロール誘導体 (米国特許4,880,508号)、ポリアニリン芳香環に置換基としてカルボン酸基を共有結合させた重合体

(特許公表公報平1-500835号)、ピロールのN位にプロパンスルホン酸基が置換した重合体 (Journal of Chemical Society, Chemical Communication 誌、621頁、1987年)、N位にプロパンスルホン酸基が置換したポリアニリン重合体 (Journal of Chemical Society, Chemical Communication 誌、180頁、1990年、および Synthetic Metal 誌、31巻、369頁、1989年)、芳香環に直接スルホン酸基が置換したポリアニリン誘導体 (Journal of American Chemical Society誌、112巻、2800頁、1990年)、スルホン酸基を置換したイソチアナフテン重合体 (特開平6-49183号) などが製造法とともに開示されている。

【0005】以上のようにプレnstetted酸基が $\pi$ 電子共役系ポリマーの主鎖に直接、またはスペーサーを介して間接的に共有結合した自己ドーブ型ポリマーは、水溶性であること、外来ドーパントの寄与なしに導電状態を示すこと、容易に薄膜化できその導電性は長期間にわたって安定であることなどから工業的に多くの応用を目指した研究がなされている。(自己ドーブ型ポリマーの応用例としては、荷電粒子線を照射する工程において帯電現象を防止する特開平4-32848号公報や特開平4-349614

号公報、さらに導電性複合材料に関する特開平4-328181号公報や特開平6-145386号公報などをはじめ多数挙げられる。)

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記自己ドーブ型ポリマーのうち、 $\pi$ 電子共役系のポリマー主鎖にイソチアナフテン骨格、ピロール骨格もしくはアニリン骨格を有するポリマーは、酸化電位が比較的低いため容易にp型ドーブ(酸化)されやすく、そのため固体状態(例えば膜の状態)では導電状態が安定であるものの、水溶液状態で常温にて放置すると物性が変化するという問題を抱えていた(比較例1参照)。水溶液状態で常温で放置した場合、溶液のpHの変化や塗布等の方法で形成した膜の表面抵抗の上昇(導電性の低下)が物性としては問題となる。このため水溶液状態での保管には保管温度等の制限があった。

【0007】以上の問題点を解決し、保管方法の制限をなくするために、常温にて放置しても安定な、イソチアナフテン骨格、ピロール骨格もしくはアニリン骨格を有する自己ドーブ型ポリマーの水溶液およびその製造方法が望まれていた。さらにこの水溶液を冷蔵庫保管することなく常温でも物性を安定に保つ保存方法が望まれていた。

#### 【0008】

【発明の目的】本発明の第一の目的は、常温にて放置しても安定な、イソチアナフテン骨格、ピロール骨格もしくはアニリン骨格を有する自己ドーブ型ポリマーの水溶液を提供することにある。本発明の第二の目的は、常温にて放置しても安定な、イソチアナフテン骨格、ピロール骨格もしくはアニリン骨格を有する自己ドーブ型ポリマー水溶液の製造方法を提供することにある。本発明の第三の目的は、常温にて放置しても安定な、イソチアナフテン骨格、ピロール骨格もしくはアニリン骨格を有する自己ドーブ型ポリマー水溶液の保存方法を提供することにある。

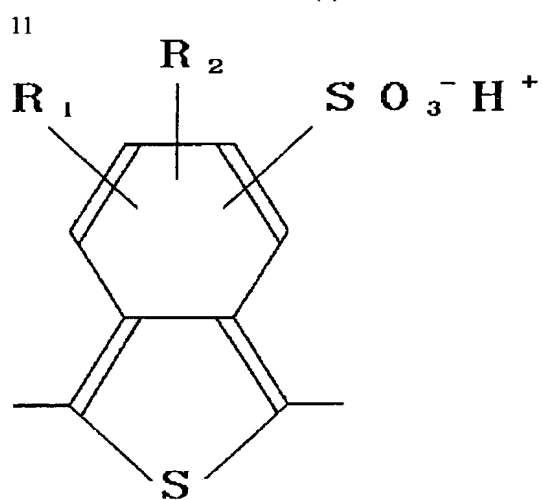
#### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、一般式(I)

【化13】

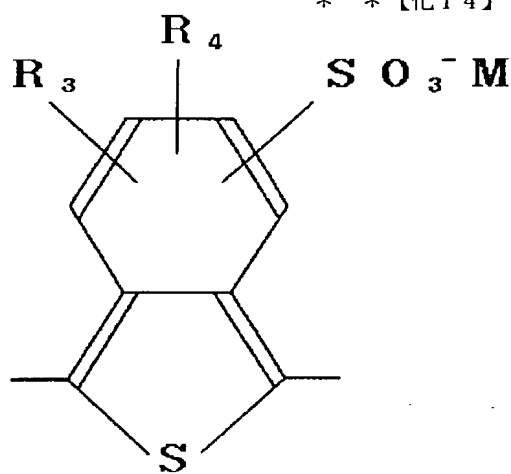


(7)



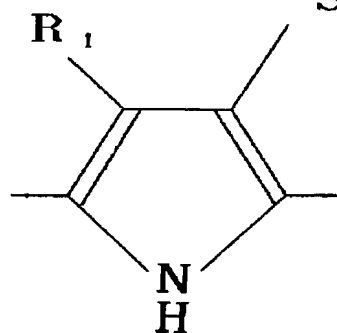
一般式 (I I)

\* \* 【化14】



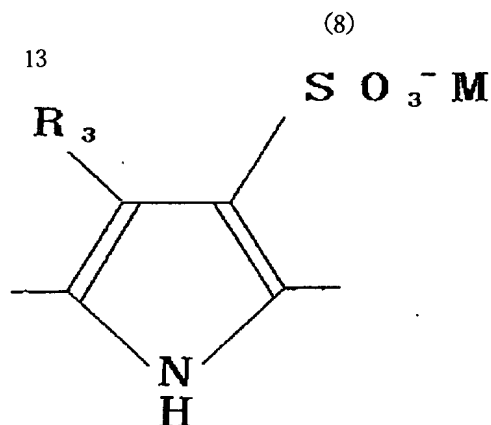
一般式 (I I I)

\* \* 【化15】  
 $SO_3^- H^+$



一般式 (I V)

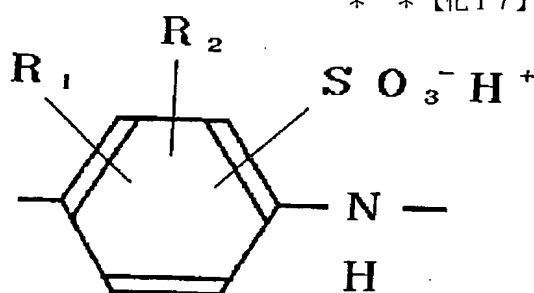
【化16】



(I V)

一般式 (V)

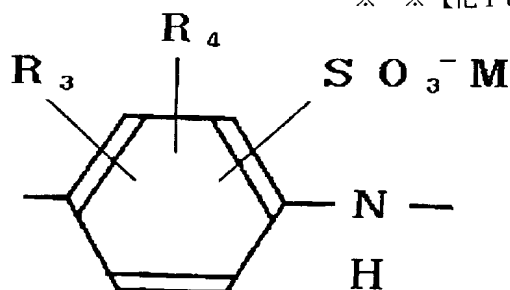
\* \* 【化17】



(V)

および一般式 (VI)

※ ※ 【化18】



(VI)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  はそれぞれ独立に H、炭素数 1 乃至 20 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル、アルコキシまたはアルキルエステル基、ハロゲン、 $SO_3^-M$  (但し  $R_1$  または  $R_2$  の場合には  $M$  は  $H^+$  を表わす。)、ニトロ基、シアノ基、1 級、2 級または 3 級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。 $M$  は  $NR_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$  で表わされる第 4 級アンモニウムのカチオン、 $PR_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$ 、 $As$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$  で表わされる Vb 族元素の第 4 級カチオン、あるいは  $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$  等のアルカリ金属イオンを表わし、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  はそれぞれ独立に H、または炭素数 1 乃至 30 の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基を表わし、アルコキシ基、ヒドロキ

シル基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、アゾ基、アゾベンゼン基、p-ジフェニレンオキシ基のごとき炭素、水素以外の元素を含む基を含むアルキルまたはアリール基であってもよい。 $R_1$  と  $R_2$ 、または  $R_3$  と  $R_4$ 、あるいは  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  及び  $R_8$  から選ばれる複数の置換基は、互いに任意の位置で結合して、該置換基により置換されている原子を含む飽和または不飽和の環状構造を形成する二価基を少なくとも 1 つ以上形成してもよい。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  がアルキル基の場合、または  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  がアルコキシ基もしくはアルキルエステル基の場合は、その鎖中には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノなどの結合を任意に含んでもよい。) で示される化学構造の少なくとも一つを繰返し単位として含み且つ

主鎖が $\pi$ 共役系二重結合を有する水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液により達成される。

【0010】さらに第2の目的は、前記一般式(I)～(VI)(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  およびMは前記と同じである。)で示される化学構造の少なくとも一つを繰返し単位として含み且つ主鎖が $\pi$ 共役系二重結合を有する水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液を、脱酸素処理することの特徴とする導電性高分子化合物水溶液の製造方法により達成される。

【0011】第3の目的は、前述の一般式(I)～(VI)(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  およびMは前記と同じである。)で示される化学構造の少なくとも一つを繰返し単位として含み且つ主鎖が $\pi$ 共役系二重結合を有する水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液を、酸素遮断状態で保存することの特徴とする導電性高分子化合物水溶液の保存方法により達成される。

【0012】本発明において、繰返し単位として含むとは、必ずしもその単位を連続して含む必要はなく、ランダムコポリマーあるいはブロックコポリマーのように不規則、不連続に含む場合も包含している。以下本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明において用いられる主鎖が $\pi$ 共役系二重結合を有する水溶性導電性高分子化合物とは、前記一般式(I)乃至(VI)で示される化学構造の少なくとも一つを繰返し単位として含む水溶性導電性高分子化合物である。該水溶性導電性高分子化合物とは、前記一般式(I)乃至(VI)で示される化学構造のいずれか一つを繰返し単位とする単独重合体からなる水溶性導電性高分子であっても、あるいは、該化学構造の少なくとも一つを繰返し単位として重合体中の全繰返し単位の5モル% (モル分率として0.05)以上有し、それ以外の該化学構造または該化学構造以外の化学構造を繰返し単位として含む共重合体からなる水溶性導電性高分子化合物であっても、前記該化学構造のうち2つ以上を繰返し単位として含み且つ該化学構造以外の繰返し単位を含む共重合体からなる水溶性導電性高分子化合物であってもよい。前記の水溶性導電性高分子化合物に含まれる一般式(I)乃至(VI)で示される化学構造の少なくとも一つからなる繰返し単位の重合体中のモル分率は、0.05以上であればよいが、0.10以上であることが望ましく、0.25以上であることが更に望ましい。かかる導電性高分子化合物の中で、一般式(I)乃至(VI)で示される化学構造のいずれか一つのみを含む単独または共重合体中の場合には、その化学構造からなる繰返し単位のモル分率が、0.50以上、あるいは該化学構造の2つ以上を含む共重合体の場合には、該化学構造からなる2つ以上の繰返し単位のモル分率の合計が0.50以上であるものが特に望ましい。

【0014】一般式(I)乃至(VI)の、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および $R_4$  はそれぞれ独立にH、炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル、アルコキシまたはアルキルエステル基、ハロゲン、 $SO_3^-M$  (但し $R_1$  または $R_2$  の場合にはMは $H^+$ を表わす。)、ニトロ基、シアノ基、脂肪族あるいは芳香族等の1級、2級または3級アミノ基、クロロメチル等のトリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群の一価基から選ばれる。

10 【0015】ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および $R_4$  として特に有用な例としては、H(水素)、アルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、フェニルおよび置換フェニル基、 $SO_3^-M$  (但し $R_1$  または $R_2$  の場合にはMは $H^+$ を表わす。)が挙げられる。これらの置換基を更に詳しく例示すれば、アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、アリル、イソプロピル、ブチル、1-ブテニル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エトキシエチル、メトキシエチル、メトキシエトキシエチル、アセトニル、フェニル等、アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、メトキシエトキシ、メトキシエトキシエトキシ等、アルキルエステル基としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基、アセトキシ、ブチロイルオキシ等のアシルオキシ基、置換フェニル基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基等が挙げられる。上記の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および $R_4$  がアルキル基、アルコキシ基またはアルキルエステル基の場合は、その鎖中には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノ結合を任意に含有してもよい。

【0016】一般式(I)乃至(VI)の、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および $R_4$  の前記の置換基の中で、H、炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基またはアルコキシ基が望ましく、また、Hまたは炭素数1乃至20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基が特に望ましい。

【0017】 $R_1$  と $R_2$ 、または $R_3$  と $R_4$  は互いに任意の位置で結合して、該置換基により置換されている原子を含む飽和または不飽和の、例えば炭化水素の、環状構造または複素環を形成する二価基を形成してもよく、かかる二価基の例としてはブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ブタジエニレン、置換ブタジエニレン、メチレンジオキシなどが挙げられる。

【0018】一般式(II)、一般式(IV)および一般式(VI)において、Mは $NR_5R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$ で表わ

される第4級アンモニウムのカチオン、 $PR_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$ 、 $AsR_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$ で表わされるVb族元素の第4級カチオン、あるいは $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$ 等のアルカリ金属イオンを表わし、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ はそれぞれ独立にH、炭素数1乃至30の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基を表わし、アルコキシ基、ヒドロキシル基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、アゾ基、アゾベンゼン基、p-ジフェニレンオキシ基のごとき炭素、水素以外の元素を含む基を含むアルキルまたはアリール基であってもよい。

【0019】かかる $NR_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$ で表わされる第4級アンモニウムのカチオンとしては、例えば $NH_4^+$ 、 $NH(CH_3)_3^+$ 、 $NH(C_6H_5)_3^+$ 、 $NH(CH_3)_2(CH_2OH)(CH_2-Z)^+$ 等の非置換またはアルキル置換もしくはアリール置換型カチオンが用いられる(但し、Zは化学式量が600以下の任意の置換基を表し、例えば、フェノキシ基、p-ジフェニレンオキシ基、p-アルコキシジフェニレンオキシ基、p-アルコキシフェニルアゾフェノキシ基等の置換基である。)。また $PR_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$ 、 $AsR_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$ で表わされるVb族元素の第4級カチオンとしては例えば $PH_4^+$ 、 $PH(CH_3)_3^+$ 、 $PH(C_6H_5)_3^+$ 、 $AsH_4^+$ 、 $AsH(CH_3)_3^+$ 、 $AsH(C_6H_5)_3^+$ 等の非置換またはアルキル置換もしくはアリール置換型カチオンが用いられる。特定カチオンに変換するために、通常のイオン交換樹脂を用いてもよい。

【0020】また、かかる $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ から選ばれる複数の置換基は、互いに任意の位置で結合して、該置換基により置換されている原子を含む飽和または不飽和の複素環を形成する二価基を少なくとも1つ以上形成してもよい。 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ がアルキル基の場合は、その鎖中には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノなどの結合を任意に含んでもよい。前記二価基の例としてはブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ブタジエニレン、置換ブタジエニレン、メチレンジオキシなどが挙げられる。

【0021】一般式(I I)、一般式(I V)および一般式(V I)において、望ましいMの例としては、 $NR_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$ で表わされる第4級アンモニウムのカチオン、 $Na^+$ 、 $Li^+$ または $K^+$ 等のアルカリ金属イオンが挙げられ、 $NR_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8^+$ が特に望ましい。

【0022】また一般式(I I)、一般式(I V)および一般式(V I)において、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ としては、それぞれ独立にHまたは炭素数1乃至30の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基が望ましい。

【0023】本発明において、 $R_1 \sim R_8$ 及びMの記号で表される原子団は互いに完全に独立である。すなわち、異なる一般式における場合は勿論のこと、同一の一

般式において重複して用いられている場合も独立である。例えば一般式(I)の繰返し単位と一般式(I I I)の繰返し単位を含む共重合体の場合でも、一般式(I)における $R_1$ がHであっても、一般式(I I I)における $R_1$ はHである必要はない。また、例えば化学式(V I)において $SO_3^-M$ のMが $NH_4^+$ であっても、 $R_3$ (= $SO_3^-M$ の場合)のMが $NH_4^+$ である必要はない。

【0024】本発明に用いられる水溶性導電性高分子化合物が共重合体の場合には、一般式(I)乃至(V I)で示される化学構造以外の繰返し単位として、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテニレン、フリレン、カルバゾリレンおよびこれらの置換誘導体構造があげられる。

【0025】係る共重合体においては、上記一般式(I)乃至(V I)で示される化学構造以外の繰返し単位(スルホン酸基を有しない繰返し単位)は、共重合体組成中のモル分率として0.95未満、即ち重合体の全繰返し単位の95モル%未満であればよく、それ以上の場合には重合体の共重合組成にもよるが、多くの場合水溶性を示さなくなるなどの理由から本発明に係る水溶性の導電性化合物として好ましくない。水溶性等の点で、望ましい共重合体はかかるモル分率が0.90未満のものであり、0.75未満のものがさらに望ましい。

【0026】本発明において、用いられる水溶性導電性高分子化合物の分子量は、特に限定されないが、塗布等の方法で膜を形成する工程を含むような方法で 사용되는場合には、2000以上であることが望ましく、また塗布等の方法で膜を形成した後除去する工程を含むような方法で 사용되는場合には、良好な除去性を有する分子量であればよく、例えば百万程度以下であればよい。分子量が2000未満の低分子の化合物であっては、塗布等の方法で膜を好適に形成させることができないことがあり、あるいは高分子自体の導電性も小さく好ましくないことがある。また、分子量が百万を越える高分子化合物であっては、その溶解性あるいは除去性の面で問題となることがある。

【0027】本発明の水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液において、前記水溶性導電性高分子化合物等の固体成分の濃度には特に制限はない。固体成分より水の方が重量比で多い場合としては、本発明の水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液を塗布等の方法で膜を形成して使用する場合が挙げられ、その場合、固体成分の濃度は0.001重量%以上50重量%未満の範囲が好適であり、望ましくは0.01~20重量%、さらに望ましくは0.1~5重量%である。50重量%より濃度が高くなると、均一な溶液が得られないことがある。一方、固体成分より水の方が重量比で少ない場合としては、本発明の水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液を、そのまま固体または湿潤状態で製造または使用する場合が挙げ

10

20

30

40

50

られ、その場合、水分の量は重量比で固体成分 100 に対して 100 以下の範囲が好適であり、望ましくは 50 以下、更に望ましくは 25 以下である。かかる重量比が 100 より大きくなると、固体または湿潤状態としての取り扱い上不都合をきたすことがある。

【0028】本発明の水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液は、上述の一般式 (I) 乃至 (VI) で示される化学構造の少なくとも一つを繰返し単位として含み且つ主鎖が  $\pi$  共役系二重結合を有する水溶性導電性高分子化合物の他、少なくとも一種の界面活性剤、他の水溶性高分子あるいは他の水溶性化合物を含んでもよい。これらは本発明の水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液に制限を与えるものではない。界面活性剤としては、例えば、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。かかる界面活性剤を用いる場合には、該水溶性導電性高分子化合物に対して重量比で 0.001~95 倍量、望ましくは 0.005~20 倍量、更に望ましくは 0.01~5 倍量用いる。界面活性剤の量が 0.001 倍量未満であると、界面活性剤添加の効果なくなる場合がある。95 倍量より多いと、良好な電子伝導性が確保できない場合がある。水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール (PVA)、セルロース系の親水性高分子、ポリアクリルアミドあるいはアクリルアミド共重合体、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸、あるいはこれらの誘導体等が挙げられる。この場合、該水溶性導電性高分子化合物は良好な導電性の確保のために、他の水溶性高分子に対して 5 重量%以上、望ましくは 10 重量%以上、さらに望ましくは 20 重量%以上にする。

【0029】本発明の水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液は、前記一般式 (I) および一般式 (II) で示される化学構造の含有比を変化させることにより、酸性~アルカリ性の間の任意の pH の値をとることが可能である。前記一般式 (I) で示される化学構造の含有比が大きくなれば酸性が強くなり、一般式 (II) で示される化学構造の含有比が大きくなればアルカリ性が強くなる。同様に前記一般式 (III) および一般式 (IV)、または一般式 (V) および一般式 (VI) において同様に化学構造の含有比を変化させて、任意の pH の値をとることも可能である。また上記導電性高分子化合物を含む水溶液は、さらに酸やアルカリを添加して pH の値を変化させることも可能である。

【0030】前述のように前記水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液は、常温で長期保存すると、溶液の pH が低下し、また溶液で保存した後塗布等の方法で形成した膜の表面抵抗が上昇するという問題があった。本発明者らの鋭意検討の結果、溶液の pH の低下は硫酸イオン濃度の増加と対応し、膜の表面抵抗の上昇は、紫外可視近赤外吸収スペクトルの変化と対応していることを発見

した(比較例 1 参照)。硫酸イオンの増加は前記水溶性導電性高分子化合物の脱スルホン反応を示唆し、紫外可視近赤外吸収スペクトルの変化は  $\pi$  電子共役系の劣化(酸化されすぎによるものと考えられる)を示唆している。通常このような反応をおさえる方法としては冷蔵保存等により保管温度を低下する方法が用いられるが、使用上の大きな制約となり、常温保存が望まれているのは前述の通りである。

【0031】本発明者らは鋭意検討の結果、前記水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液を用いることによって、常温でも上記の物性変化を防止できることを発見し、本発明に至った。すなわち本発明によれば、常温で保存した場合にも、塗布等の方法で形成した膜の表面抵抗の上昇を防止できるだけでなく、溶液の pH の低下を防止することができる。

【0032】前記水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液は、前記水溶性導電性高分子化合物を含む固体を酸素遮断雰囲気中で実質的に酸素を含有しない水等に溶解させても得られるし、また前記水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有する水溶液に脱酸素処理を加えても得られる。

【0033】水等を脱酸素する方法としては、酸素遮断雰囲気中(例えば不活性ガス中)で不活性ガスをバブリングさせてもよく、また酸素遮断雰囲気中(例えば不活性ガス中)で水等を攪拌するだけでも容易に脱酸素化できる。その他加熱脱気や真空脱気のような機械式脱気、水素添加、還元剤添加や電気化学的脱気のような溶存酸素除去法、膜式脱気などいかなる方法を用いてもよい

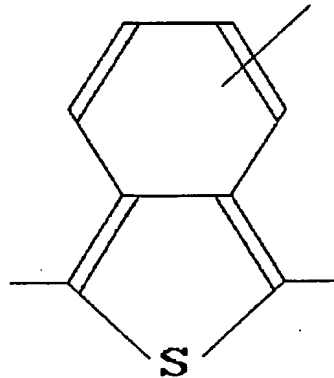
(参考文献としては表面実装技術誌、1993年8月号、42頁が挙げられる)。このうちでは、操作性、導電性高分子化合物に影響を与える不純物を含まないこと及びコスト面などから酸素遮断雰囲気中(例えば不活性ガス中)で水等を攪拌する方法および膜式脱気法が望ましい。通常の水は常温、大気下では 5~9 ppm の酸素を含んでいるが、上記脱酸素法により容易に 0.01 ppm 未満に下げることができる。本発明において用いられる実質的に酸素を含有しない水等は、通常溶存酸素濃度が 1 ppm 以下が好ましい。より大きな効果を期待する場合には、さらに 0.1 ppm 以下がより望ましく、またさらには 0.01 ppm 未満が特に望ましい。実質的に酸素を含有しない水等は、大気中に放置すると容易に酸素が溶解し酸素濃度が上昇するので、酸素遮断雰囲気中(例えば不活性ガス中)で保存する必要がある。

【0034】前記水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有する水溶液に脱酸素処理を加える方法としては、酸素遮断雰囲気中(例えば不活性ガス中)で不活性ガスを水溶液中でバブリングさせる方法、酸素遮断雰囲気中(例えば不活性ガス中)で水溶液を攪拌する方法、限外濾過膜などを用いて溶媒の水を上記の方法で得られた脱酸素水と置換する方法などが挙げられる。こ

のうち操作性、純度、コスト等の点から酸素遮断雰囲気中（例えば不活性ガス中）で水溶液を攪拌する方法および限外濾過膜などを用いて溶媒の水を上記の方法で得られた脱酸素水と置換する方法が望ましいが、本発明はこれらの脱酸素方法に制約されるものではない。その他用途に応じて水の場合と同様、加熱脱気や真空脱気のような機械式脱気、水素添加、還元剤添加や電気化学的脱気のような溶存酸素除去法を用いることも可能である。

【0035】前記水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液を、酸素遮断状態で保存する方法としては、例えば不活性ガス中のような酸素遮断雰囲気中で保存する方法や、例えば延伸ポリビニルアルコールを含むフィルムやアルミニウム等の金属を蒸着したフィルムなど酸素遮断フィルムでラップする方法が挙げられる。前記水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液も、実質的に酸素を含有しない水等と同様に、大気中に放置すると容易に酸素が溶解し酸素濃度が上昇する。この現象は密栓したポリプロピレンボトル中に保管しておいても観測されるので、上記のような酸素遮断対策が必要である。

【0036】前記水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液は、塗布等の方法により膜を形成し導電性被膜として使用することもできる。膜を形成する塗布等の方法とは、具体的には、本発明の水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有し\*



で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が1, 3-イソチアナフテニレンで

\* ない水溶液を物品に塗布する、あるいはその物品を該水溶液にディッピング（浸漬する）、あるいは物品に吹きつける等、物品や目的に応じて様々な方法が挙げられる。例えば物品上に塗布する際、塗布性等の被膜形成能を改善するために、前記のように少なくとも一種の界面活性剤を含む本発明の水溶液を用いることができる。

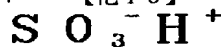
【0037】

【作用】前記導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液は、水溶液状態で常温で放置しても、硫酸イオン濃度の増加がみられず、従って溶液のpHが安定である。また同様に前記導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液は、水溶液状態で常温で放置しても、紫外可視近赤外吸収スペクトルに変化がみられず、また塗布等の方法で形成した膜の表面抵抗の上昇もなく安定である。さらに前記水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液を、酸素遮断状態で保存する方法により、酸素の侵入を防ぎ水溶液状態での安定保存を可能とした。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を用いて詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を制限するものではない。本実施例および比較例に用いた水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液は、具体的には、①；以下の式（I a）

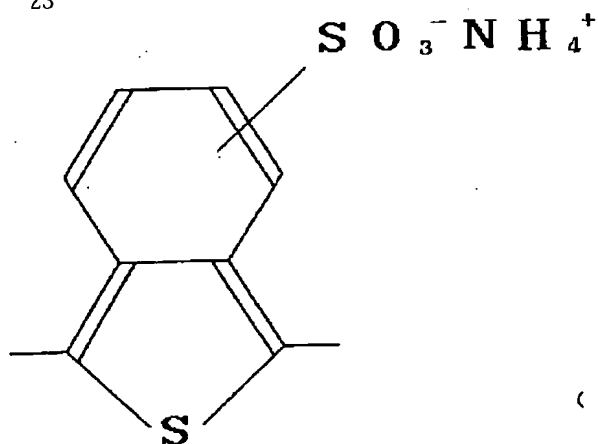
【化19】



(I a)

②；式（II a）

【化20】



(I I a)

で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が1, 3-イソチアナフテニレンである共重合体を含む水溶液、

【0039】③；前記式 (I a) で示される構造単位を繰返し単位とする単独重合体を含む水溶液、

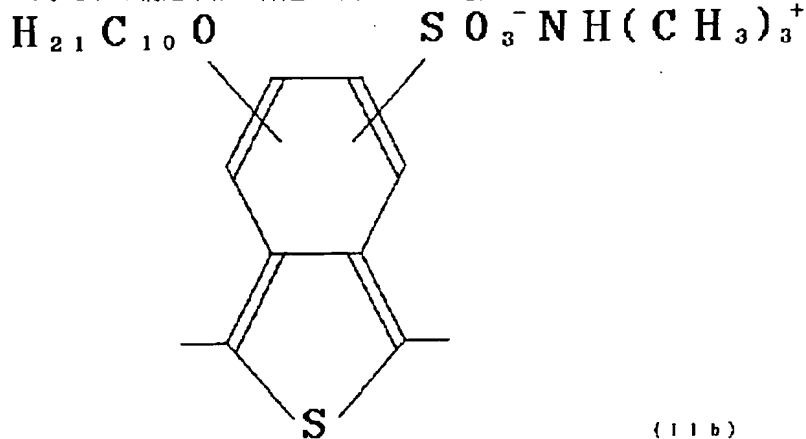
④；前記式 (I I a) で示される構造単位を繰返し単位\*

\*とする単独重合体を含む水溶液、

⑤；前記式 (I a) で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が前記式 (I I a) で示される構造単位である共重合体を含む水溶液、

【0040】⑥；式 (I I b)

【化21】

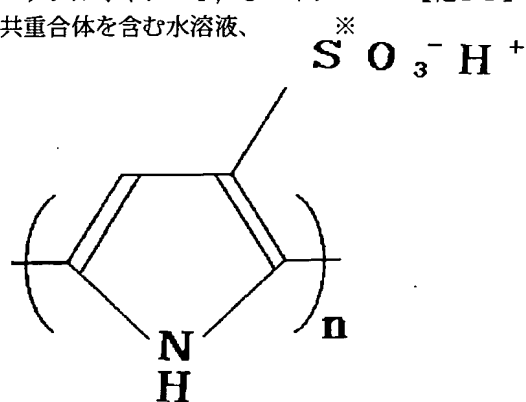


(I I b)

で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が5-デシルオキシ-1, 3-イソチアナフテニレンである共重合体を含む水溶液、

※⑦；式 (I I I a)

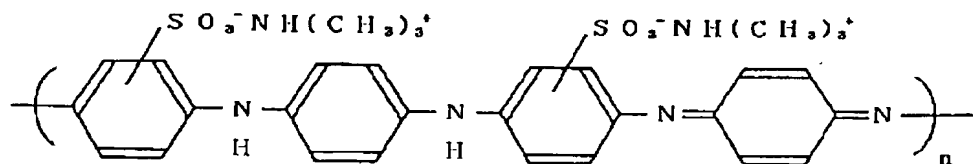
【化22】



(I I I a)

で示される重合体を含む水溶液、および⑧；式 (V I 50 a)

【化23】



(V I a)

で示される重合体を含む水溶液である。但し式中 $n$ は重合度を表わす整数である。

【0041】上記水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液の製造方法を以下に示す。

①; (I a) で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が1, 3-イソチアナフテニレンである共重合体の水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液を製造する方法

特開平6-49183号公報に開示されている方法を参考に、発煙硫酸(20%  $\text{SO}_3$ ) 1.5gを10℃に保持し、1, 3-ジヒドロイソチアナフテン825mgを攪拌しながらゆっくりと加えた。放置して室温まで戻し1時間攪拌を続けたところ、反応液は赤紫色を呈した。その後、70℃に加熱すると反応液は濃紺色に変化し、30分後には固化した。反応混合物を100mlの0.1N  $\text{NaOH}$ /メタノール中に投入し、沈降した重合物を遠心分離した。重合物を水100mlに溶解し、透析膜を通して不純物の硫酸ナトリウムを除去した。水溶液から水を留去し、真空乾燥して濃青色共重合体430mgを得た。

【0042】さらにこの共重合体200mgを水100mlに溶解し、酸型のイオン交換樹脂(アンバーライトIR-120B)でイオン交換処理することによって、目的とする共重合体を含む水溶液を得た。中和滴定によってスルホン酸基の定量を行ない、共重合体組成中における(I a)で示される構造単位からなる繰返し単位のモル分率を求めたところ、0.84(84モル%)であった。GPCにより分子量を測定すると、重量平均分子量は15000であった。水を蒸発させ、乾燥して得られた黒色共重合体の電気伝導度を四端子法で測定すると、1S/cmであった。この黒色共重合体100mgを水10mlに溶解して、(I a)で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が1, 3-イソチアナフテニレンである共重合体の水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液(pH=1.7)が得られた。

【0043】②; (I I a) で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が1, 3-イソチアナフテニレンである共重合体の水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液を製造する方法

①で得られた水溶液に、1N  $\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液4mlを加えpH=9.4に調製した。この操作によりスルホン酸基の $\text{H}^+$ イオンは $\text{NH}_4^+$ イオンに容易に交換され、

(I a)で示される構造単位は(I I a)で示される構造単位に変換され、目的物の(I I a)で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が1, 3-イソチアナフテニレンである共重合体の水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液(pH=9.4)が得られた。

【0044】③; 式(I a)で示される構造単位を繰返し単位とする単独重合体を含む水溶液を製造する方法

発煙硫酸(20%  $\text{SO}_3$ ) 4mlを20℃以下に保持し、1, 3-ジヒドロイソチアナフテン1.0gを攪拌しながらゆっくりと加えた。放置して室温まで戻し4時間攪拌を続けたところ、反応液は褐色を呈した。反応混合物を氷水150mlに溶解し、塩化ナトリウム20gを加え加温して均一に溶かし、ゆっくりと塩析させ、析出物を遠心分離機により分離した。上澄液を除去後、真空乾燥し、精製操作を経て、1, 3-ジヒドロ-5-イソチアナフテンスルホン酸ナトリウム(白色粉末) 350mgを得た。

【0045】上記の方法に従い製造した、1, 3-ジヒドロ-5-イソチアナフテンスルホン酸ナトリウム2.0gを塩化第二鉄10gと混合し、水4gを加えて攪拌した。1時間後に得られた黒色の反応混合物を、水200ml、およびアセトン200mlでよく洗い、乾燥して0.9gの黒色粉末を得た。この黒色粉末を50mlの0.1N  $\text{NaOH}$ に良く攪拌しながら溶解し、沈殿物を除去した後、酸型のイオン交換樹脂でイオン交換することによって、目的とする単独重合体を含む水溶液(pH=2.0)を得た。前述の方法と同様の方法で測定した、重合体の式(I a)で示される構造単位からな



る繰返し単位のリモル分率は1.00(100モル%)、重量平均分子量は12000、電気伝導度は2S/cmであった。

【0046】④；式(IIa)で示される構造単位を繰返し単位とする単独重合体を含む水溶液を製造する方法  
上記③の製造で得られた水溶液に1N NH<sub>4</sub>OH水溶液を加え、pH=9.0に調製した。この操作によりスルホン酸基のH<sup>+</sup>イオンはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンに容易に交換され、(Ia)で示される構造単位は(IIa)で示される構造単位に変換され、目的物の(IIa)で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位がイソチアナフテニレンである共重合体の水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液(pH=9.0)が得られた。

【0047】⑤；式(Ia)で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が前記式(IIa)で示される構造単位である共重合体を含む水溶液を製造する方法

上記③の製造で得られた水溶液に1N NH<sub>4</sub>OH水溶液を加え、pHを5.0に調製した。この操作によりスルホン酸基のH<sup>+</sup>イオンの一部はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンに容易に交換される。これにより(Ia)で示される構造単位の一部は(IIa)で示される構造単位に変換され、目的物の水溶液(pH=5.0)が得られた。

【0048】⑥；(IIb)で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が5-デシルオキシ-1,3-イソチアナフテニレンである共重合体の水溶性導電性高分子化合物を含む水溶液を製造する方法

特開平6-49183号公報に開示されている方法を参考にポリ(5-デシルオキシ-1,3-ジヒドロイソチアナフテニレン)500mgを攪拌しながら、発煙硫酸(20% SO<sub>3</sub>)4mlをゆっくりと加えて80℃に加熱すると、反応液は濃青色を呈した。反応混合物200mgを約500mlの水に溶解し、塩酸でpHを1.9に調製し限外濾過によって精製、濃縮した後、溶媒留去、真空乾燥により黒色共重合体150mgを得た。また中和滴定によってスルホン酸基の定量を行ない、共重合体組成中における(IIb)の繰返し単位のリモル分率を求めたところ51モル%であった。GPCにより分子量を測定すると、重量平均分子量は8000であった。さらにこの共重合体を含む水溶液をトリメチルアミンで中和しpH=9.5に調製して目的物の水溶液を得た。

【0049】⑦；(IIIa)で示される水溶性導電性高分子化合物は、特開平6-145386号公報に開示されている方法を用いて製造した。

⑧；(VIa)で示される水溶性導電性高分子化合物は、特開平4-349614号公報に開示されている方法を用いて製造した。

【0050】(比較例1)③で得られた、(Ia)で示

される構造単位を繰返し単位とする単独重合体を含む水溶液(pH=2.0)、④で得られた、(IIa)で示される構造単位を繰返し単位とする単独重合体を含む水溶液(pH=9.0)、及び⑤で得られた、(Ia)で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が前記式(IIa)で示される構造単位である共重合体を含む水溶液(pH=5.0)を用いて、水溶液状態のまま常温で放置しながら、重合体を含む水溶液の経時変化をそのpH(図1)、その塗布膜の表面抵抗(図2)、及びその水溶液の硫酸イオン濃度(図3)を測定することにより調べ、さらに製造直後及び3ヶ月後の水溶液の紫外可視近赤外吸収スペクトル(図4)を調べた。

【0051】水溶液のpHは、ガラス電極式水素イオン濃度計pH METER F-13(株)堀場製作所製)にて測定した。水溶液の硫酸イオン濃度は、イオンクロマトグラフィー DIONEX QIC(分離カラムAS-4A)(DIONEX Corporation製)にて測定した。水溶液の紫外可視近赤外吸収スペクトルは、水溶液0.5mlに対してヒドラジーン水和物1mlを加え、純水で100mlに希釈して、自記分光光度計U-3500型(株)日立製作所製)にて測定した。

【0052】また塗布膜の表面抵抗は、スピナーIH-III(協栄セミコンダクター(株)製)を用いて、水溶液をガラス基板に1500rpmで回転塗布し、膜厚0.02μmの導電性被膜を作製し、この塗布膜の表面抵抗を表面抵抗測定器メガレスタMODEL HT-301(シンド静電気(株)製)にて測定した値である。

【0053】図1、2から明らかなように③で得られたpH=2.0の水溶液、④で得られたpH=9.0の水溶液及び⑤で得られたpH=5.0の水溶液のいずれもが、常温で水溶液状態で放置すると、pHが低下し、表面抵抗が上昇した。この変化は、例えば特開平4-32848号公報に記載のように、荷電粒子線を照射する工程において帯電現象を防止する目的で使われる場合には極めて影響が大きい。電子材料1990年12月p.48-54によれば、こうした帯電現象を防止するには表面抵抗が5×10<sup>7</sup>Ω/□以下であることが求められているので、pH=9.0およびpH=5.0の水溶液は1ヵ月常温放置後にはその効果がなくなることがわかる。pH=2.0のものも2ヵ月常温放置後には、上限に近づいている。また図3および、図4~6から明かなように、これらの変化は水溶液の硫酸イオン濃度の上昇や、水溶液の紫外可視近赤外吸収スペクトルの変化に対応していることがわかった。

【0054】(実施例1)比較例1で用いた、③で得られた、(Ia)で示される構造単位を繰返し単位とする単独重合体を含む水溶液(pH=2.0)、④で得られ

た、(I I a) で示される構造単位を繰返し単位とする単独重合体を含む水溶液 (pH=9.0)、及び⑤で得られた、(I a) で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が前記式 (I I a) で示される構造単位である共重合体を含む水溶液 (pH=5.0) を各々窒素雰囲気下でグローブバッグ中に置き、窒素ガスを30分間各水溶液中に吹込んでバブリングして脱酸素処理を加えた。この操作により水溶液中の酸素濃度は5.12ppmから0.01ppm未満に低下した。なお酸素濃度は、パーソナル溶存酸素メータ90Series TOX-90i ((株) 東興化学研究所製) にて測定した。

【0055】これらの実質的に酸素を含有しない水溶液を、窒素雰囲気のままグローブボックス中で(脱酸素状態で) 常温で放置し、比較例1と同様に、重合体を含む水溶液の経時変化をそのpH (図1)、その塗布膜の表面抵抗 (図2)、及びその水溶液の硫酸イオン濃度 (図3) を測定することにより調べ、さらに製造直後及び3ヶ月後の水溶液の紫外可視近赤外吸収スペクトル (図4~6) を調べた。水溶液中の酸素濃度は測定期間中0.01ppm未満を保っていた。

【0056】図1~6から明らかなように、比較例1で観測された物性の変化は、脱酸素された水溶液では大幅に抑えられていることがわかる。水溶液を脱酸素することによって、塗布膜の表面抵抗及び水溶液の紫外可視近\*

	製造直後
① 表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	$1 \times 10^6$
pH	1.7
② 表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	$1 \times 10^7$
pH	9.4

【0060】(比較例2) 実施例2と全く同様に、①及び②で得られた水溶液に脱酸素処理を加えた。脱酸素された水溶液をポリプロピレン容器に密閉し、大気中で常温で放置した。3ヵ月後には酸素濃度は5.40ppmに達していた。また同様に水溶液のpH、及び塗布膜の表面抵抗の経時変化を調べたところ、実施例2の脱酸素なしの場合と同様の結果が得られた。

【0061】(実施例3) ⑤で得られた、式 (I I b) で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が5-デシルオキシ-1, 3-イソチアナフテニレンである共重合体を含む水溶液、⑦で得られた、式 (I I I a) で示される重合体を含む水溶液、および⑧で得られた、式 (V I a) で示される重合体を含む水溶液を各々脱気装置DOR、LDOシステム※

	製造直後	脱酸素処理3ヵ月後	脱酸素なし3ヵ月後
⑥ 表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	$3 \times 10^7$	$4 \times 10^7$	$1 \times 10^{10}$
pH	9.5	7.8	3.0
⑦ 表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	$3 \times 10^6$	$6 \times 10^6$	$1 \times 10^8$
pH	1.7	1.7	1.8
⑧ 表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	$2 \times 10^7$	$3 \times 10^7$	$5 \times 10^9$

\* 赤外吸収スペクトルの変化の抑制のみならず、水溶液のpH及び硫酸イオン濃度の変化までも抑える効果が観測されたことは特筆に値する。

【0057】(実施例2) ①で得られた、式 (I a) で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が1, 3-イソチアナフテニレンである共重合体を含む水溶液 (pH=1.7) 及び②で得られた、式 (I I a) で示される構造単位を繰返し単位として含み、該構造単位以外の繰返し単位が1, 3-イソチアナフテニレンである共重合体を含む水溶液 (pH=9.4) を窒素雰囲気下でグローブバッグ中に置き、各溶液を攪拌することによって脱酸素処理を加えた。この操作による水溶液中の酸素濃度の変化は図7の通りであり、攪拌30分後には酸素濃度は0.01ppm未満に低下した。

【0058】これらの実質的に酸素を含有しない水溶液を、延伸ポリビニルアルコールを含む酸素遮断フィルム (延伸ポリプロピレン20 $\mu$ m/延伸ポリビニルアルコール (大倉工業製エパールXL) 12 $\mu$ m/ポリエチレン75 $\mu$ m) でラップして常温で放置し、実施例1と同様の方法で、水溶液のpH、及び塗布膜の表面抵抗の経時変化を調べた。酸素濃度は3ヵ月後も0.01ppm未満であった。脱酸素処理を加えなかった場合と比較しながら、以下の表にまとめる。

【0059】

脱酸素処理3ヵ月後 脱酸素なし3ヵ月後

$2 \times 10^6$	$5 \times 10^7$
1.7	1.8
$2 \times 10^7$	$5 \times 10^9$
8.0	3.5

※ (三浦工業 (株) 製) を用いて製造した脱酸素水による希釈、限外濾過膜による濃縮を繰返すことによって、脱酸素水と置換して、脱酸素処理した。酸素濃度は0.01ppm未満であった。

【0062】これらの実質的に酸素を含有しない水溶液を、アルミ箔を含む酸素遮断フィルム (ポリエステル12 $\mu$ m/アルミ箔7 $\mu$ m/ポリエチレン40 $\mu$ m) でラップして常温で放置し、実施例2と同様の方法で、水溶液のpH、及び塗布膜の表面抵抗の経時変化を調べた。酸素濃度は3ヵ月後も0.01ppm未満であった。実施例2と同様に脱酸素処理を加えなかった場合と比較しながら、以下の表にまとめる。

【0063】

31  
pH

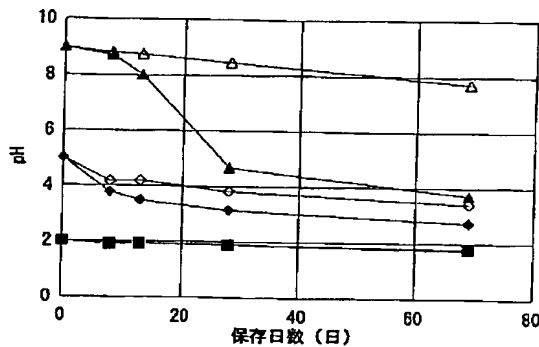
8.0

【0064】

【発明の効果】以上説明したごとく、本発明の前記導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液は、常温で放置しても、溶液のpH、塗布等の方法で形成した膜の導電性の低下がみられず安定である。さらに前記水溶性導電性高分子化合物を含み、実質的に酸素を含有しない水溶液を、酸素遮断状態で保存する方法により、水溶液状態での冷蔵庫保管は必要としなくなった。この安定な水溶液は、単体あるいは複合体として塗布等の方法で高い導電性ある重合体として加工あるいは薄膜化することができ、そのため精密な加工の要求される電極、センサー、エレクトロニクス表示素子、非線形光学素子、帯電防止剤など各種導電材料あるいは光学材料として有用なものである。

\*

【図1】



比較例 1 ■ ③で得られた水溶液 (pH=2.0)  
◆ ⑤で得られた水溶液 (pH=5.0)  
▲ ④で得られた水溶液 (pH=9.0)  
実施例 1 □ ③で得られた水溶液 (pH=2.0)  
◇ ⑤で得られた水溶液 (pH=5.0)  
△ ④で得られた水溶液 (pH=9.0)

水溶液のpH

32

3.2

\* 【図面の簡単な説明】

【図1】 重合体を含む水溶液のpHの経時変化。

【図2】 塗布膜の表面抵抗により表された重合体を含む水溶液の経時変化。

【図3】 重合体を含む水溶液の硫酸イオン濃度の経時変化。

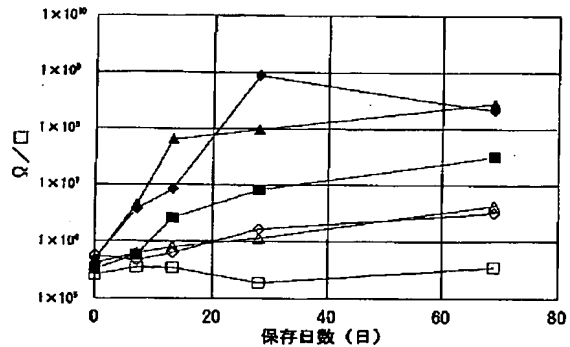
【図4】 ③で得られた水溶液の製造直後及び3ヶ月後の紫外可視近赤外吸収スペクトル。

【図5】 ⑤で得られた水溶液の製造直後及び3ヶ月後の紫外可視近赤外吸収スペクトル。

【図6】 ④で得られた水溶液の製造直後及び3ヶ月後の紫外可視近赤外吸収スペクトル。

【図7】 脱酸素処理による水溶液中の酸素濃度の変化。

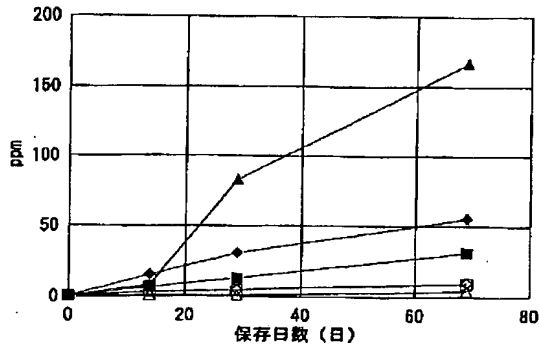
【図2】



比較例 1 ■ ③で得られた水溶液 (pH=2.0)  
◆ ⑤で得られた水溶液 (pH=5.0)  
▲ ④で得られた水溶液 (pH=9.0)  
実施例 1 □ ③で得られた水溶液 (pH=2.0)  
◇ ⑤で得られた水溶液 (pH=5.0)  
△ ④で得られた水溶液 (pH=9.0)

塗布膜の表面抵抗

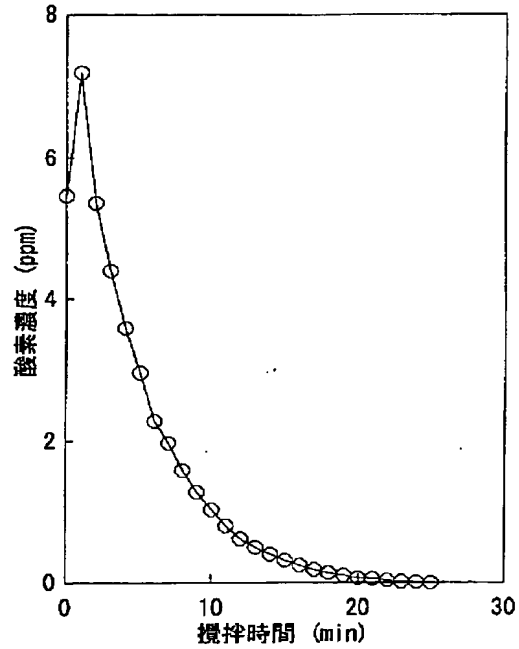
【図3】



- 比較例1 ■ ③で得られた水溶液 (pH=2.0)  
 ◆ ⑤で得られた水溶液 (pH=5.0)  
 ▲ ④で得られた水溶液 (pH=9.0)  
 実施例1 □ ③で得られた水溶液 (pH=2.0)  
 ◇ ⑤で得られた水溶液 (pH=5.0)  
 △ ④で得られた水溶液 (pH=9.0)

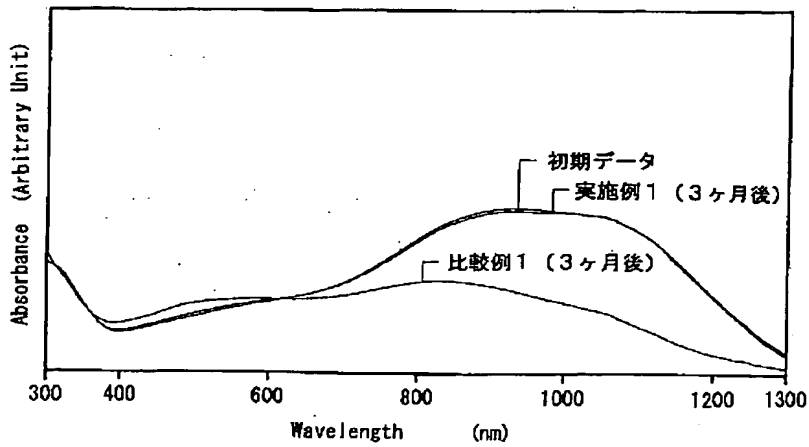
水溶液の硫酸イオン濃度

【図7】



水溶液中の酸素濃度

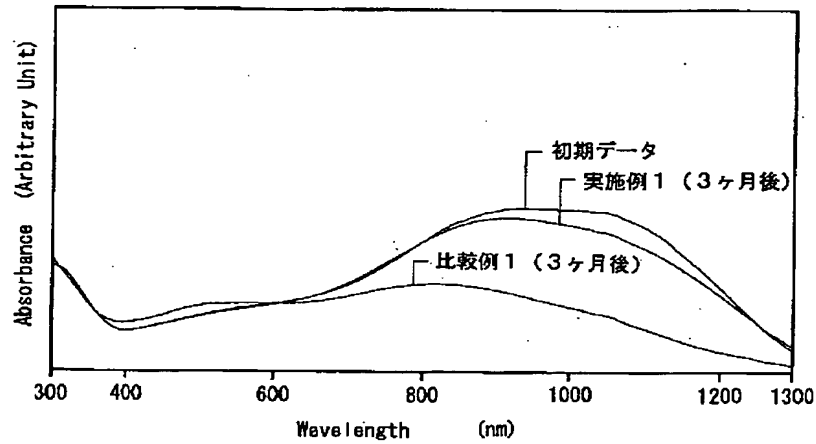
【図4】



水溶液の紫外可視近赤外吸収スペクトル

③で得られた水溶液 (pH=2.0)

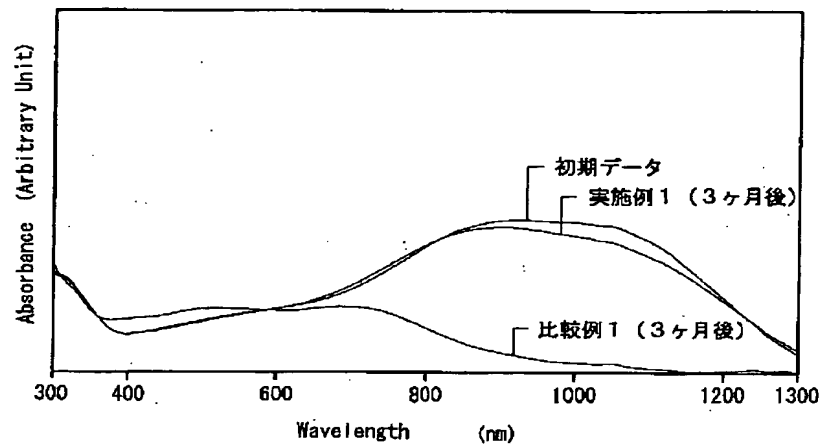
【図5】



水溶液の紫外可視近赤外吸収スペクトル

⑤で得られた水溶液 (pH=5.0)

【図6】



水溶液の紫外可視近赤外吸収スペクトル

④で得られた水溶液 (pH=9.0)

フロントページの続き

(72)発明者 池ノ上 芳章  
 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号  
 昭和電工株式会社総合研究所内